

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-211910

(43)Date of publication of application : 02.08.2000

(51)Int.Cl.

C01B 31/10
B01D 53/02
B01J 21/18
B01J 32/00
B01J 39/22
B09B 3/00
C01B 31/02
// B01J 20/20

(21)Application number : 11-056006

(71)Applicant : HOKKAIDO

(22)Date of filing : 26.01.1999

(72)Inventor : HONMA CHIAKI
KUBOTA MINORU
UMEHARA KATSUO
SANO YAEKO

(54) PRODUCTION OF CARBONIZED PRODUCT HAVING DEODORIZING, ION EXCHANGE AND CATALYTIC ABILITY FROM VEGETABLE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make a woody waste or its carbonized material utilizable as a high- performance adsorbent, a high-performance catalyst and a high-performance ion exchanger by heat-treating the woody waste or its carbonized material as main starting raw materials at a specific temperature in a vapor-phase atmosphere containing oxygen.

SOLUTION: Sawdust, tree barks, residual wood in forest lands, wood fibers, wood chips, vegetable fibers, pulp refuses, waste paper, etc., are cited as starting raw materials.

Otherwise, a carbonized material prepared by heat-treating the woody materials at about $\leq 350^{\circ}\text{C}$ in a nonoxidizing atmosphere can be used as the starting raw materials. The starting raw materials are heat-treated at $250\text{--}400^{\circ}\text{C}$, preferably $300\text{--}350^{\circ}\text{C}$ in a vapor-phase atmosphere containing about 1-25% of oxygen and then allowed to naturally cool. Since acidic groups in the resultant carbonized product function as adsorption active sites, the carbonized product can be utilized as an adsorbent for basic gases such as ammonia. The carbonized product can be subjected to an alkali treatment, preferably dipped in a 0.01-1.0 N aqueous solution of sodium hydroxide, separated by filtration, washed with water and dried to be usable as an ion exchanger for supporting or adsorbing metal ions.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.05.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3138749

[Date of registration] 15.12.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-211910

(P2000-211910A)

(43) 公開日 平成12年8月2日(2000.8.2)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 1 B 31/10		C 0 1 B 31/10	4 D 0 0 4
B 0 1 D 53/02		B 0 1 D 53/02	Z 4 D 0 1 2
B 0 1 J 21/18		B 0 1 J 21/18	Z 4 G 0 4 6
32/00		32/00	4 G 0 6 6
39/22		39/22	4 G 0 6 9
審査請求 有 請求項の数 2 書面 (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-56006

(22) 出願日 平成11年1月26日(1999.1.26)

(71) 出願人 591190955

北海道

北海道札幌市中央区北3条西6丁目1番地

(72) 発明者 本間 千晶

北海道旭川市西神楽1線10号174番地7

北海道立林産試験場内

(72) 発明者 窪田 實

北海道旭川市西神楽1線10号174番地7

北海道立林産試験場内

(72) 発明者 梅原 勝雄

北海道旭川市西神楽1線10号174番地7

北海道立林産試験場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 植物資材による脱臭能、イオン交換能、触媒能を有する炭化物製造方法

(57) 【要約】

【課題】 木質廃棄物や農産廃棄物等の植物資材を原料としてより簡便な工程で高性能な環境浄化資材の製造方法を提供すること。

【解決手段】 木質材または農産廃棄物を酸素を含む気相雰囲気下、250～400℃で熱処理する。またこのようにして得られた炭化物をアルカリ処理、および金属塩処理する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 セルロースもしくは木材、住宅廃材、のこくず、かんなくず、パルプかす、古紙のようなセルロースを含む木質材あるいは非酸化雰囲気下300℃以下で熱処理した木質炭化物を出発原料とし、酸素を含む気相雰囲気下で温度が250～400℃の範囲で加熱、炭化処理することを特徴とする脱臭能およびイオン交換能を有する炭化物製造方法。

【請求項2】 出発原料として、でんぶんおよび農産廃棄物等ででんぶんを含む材料を用いることを特徴とする請求項1記載の炭化物の製造方法。

【請求項3】 炭化時の気相雰囲気における酸素濃度を変えることにより、酸性基生成量を制御することを特徴とする請求項1記載の炭化物製造方法。

【請求項4】 請求項1～3いずれかに記載の方法により製造した炭化物をアルカリ水溶液で浸せきあるいは噴霧処理することを特徴とする処理による、イオン交換能を有する炭化物製造方法。

【請求項5】 請求項4記載の方法により製造した炭化物を金属塩水溶液で浸せきあるいは噴霧処理し、金属を担持させることを特徴とする触媒能を有する炭化物製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、低濃度域の塩基性ガス例えばアンモニアなどに対して優れた脱臭能を持ち、かつイオン交換能あるいは触媒能を有する、セルロース、でんぶんあるいはこれらを含む木質材、農産廃棄物等植物資材の炭化・熱処理物およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】これまで畜舎、工場等排出される臭気が問題となるような建物は住宅地から離れた場所に立地していたが、住宅環境の悪化から、これらが互いに隣接するようになっている。さらに居住空間の気密化は様々な臭いの問題を生み出している。

【0003】その中の一つとして塩基性ガスによる悪臭が挙げられる。塩基性ガスの中で法的に規制されている物質としてアンモニア、トリメチルアミンがある。これらは数ppb～ppmオーダーの微量でさえ強い臭気を放つことから、この塩基性ガスに対する悪臭対策として多くの脱臭剤が提案されてきた。特に活性炭は塩基性ガス吸着性能が劣ること、また無機多孔質材料は塩基性ガス吸着性は優れているものの選択性が低く吸着剤としてあまり効果的ではないことから、これを補う目的の製造例が報告されている。

【0004】脱臭剤としての性能を高める方法として例えば硫酸と有機酸を活性炭に添着する方法（特開昭52-63882）、活性炭・繊維・その他多孔質材料の表面に金属塩を添着・担持させる方法（特開昭64-25

867、特開昭64-29264、特開昭64-58258、特開昭63-229056、特開昭63-229057）がある。

【0005】このような従来の脱臭剤は、いずれも単に活性炭などに各種の成分を添着させたものであり、表面に均質に付着させることは困難である。また磷酸、硫酸などの無機酸性物質を添着させたものは気化による室内の汚染なども懸念されることから、室内の清浄化という点において深刻な問題となる。重金属化合物やキレート化合物を用いたものは臭気物質の除去効果は大きいものの、コスト等の点から適用対象と使用条件が大きく限定される。

【0006】一方イオン交換体としては、無機イオン交換体の他、ポリスチレンなど合成樹脂や、セルロース、デキストラン等にスルホン基、カルボキシル基などを導入したものなどがある。これらの製品は均質で性能は優れているものの、高価であるため使用目的が限られる。また使用後の廃棄処理方法を考慮した場合、合成樹脂は好ましくなく、天然の植物材料を原料とした製品が望ましい。

【0007】400℃程度の低温度域で得られる木炭は、炭化物表面にカルボキシル基、水酸基などの酸性基が多く含まれることがよく知られている。この表面官能基の吸着性能への関与について、これまでに低温度域での炭化物を用いたアンモニア吸着性能に関する報告例（人見ら：炭素、No.160、247-254（1993））、重金属吸着性能に関する報告例（桑垣、田村：木炭と木酢液の新用途開発研究成果集、27-44（1990））等がある。

【0008】また500～800℃の温度で製造した木炭を270～350℃で空気酸化を行うことによりガス、重金属の吸着剤として用いることができる炭化物の製造法に関する報告例（特開平7-241461）がある。

【0009】しかし木質炭化物の塩基性ガス吸着性能やイオン交換能はその能力が市販品と比べ劣るため、広く用いられるに至っていない。

【0010】木質物を出発原料とした環境浄化資材としてもっとも多く使用されているものとして活性炭がある。しかし活性炭は塩基性ガスに対する吸着能が低いことから酸性基を導入して塩基性ガスやイオン交換体として利用する方法が提案されている。例えば硝酸・硫酸など酸化剤を用いて活性炭表面に酸性基を導入する方法、活性炭または炭素繊維などに対し加熱とともに空気酸化を行うことにより炭化物表面に酸性基を導入する方法などがある。

【0011】木質物類似物質として、芳香族スルホン酸（塩）を原料として得られる炭素繊維を酸素存在下300～600℃で熱処理することにより酸素含有量は7～25%、キレート能は0.05～0.25mmol/g

の吸着剤が得られている（特開平7-185336）。

【0012】また硬化ノボラック樹脂を空气中130～500℃で熱処理することによる、イオン交換容量1.5 meq/g以上のイオン交換体製造例（特開昭55-104325）がある。

【0013】未賦活の炭素繊維を酸素存在下250～900℃で処理することによるアンモニアなど極性ガスに対する吸着剤の製造例も報告されている（特開平2-253844）。

【0014】また酸化処理を施して酸性官能基を導入した表面酸素の割合が10%以上の繊維状活性炭に、硫酸あるいは磷酸を付着させる方法もある（特開平9-192484）。

【0015】このような活性炭表面への酸性基導入では、多孔性による物理吸着と、酸性基による化学吸着およびイオン交換体としての機能を期待できる一方、出発原料を炭化、賦活した後さらに酸化剤処理、高温での空気酸化と2～3工程の熱処理が必要である。また炭化物表面の酸化のみによる反応であることから高置換度の生成物を得ることが困難であった。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明者らは、木質物などの天然植物資材を原料とし、より簡便な工程で高性能な環境浄化資材の製造方法を検討した。その結果、セルロース、でんぷんあるいはこれらを含有する木質材や農産廃棄物を250～400℃の温度範囲で熱処理するとき、その加熱雰囲気中の酸素濃度が得られる熱処理物の酸性基含有量と密接に関連すること、また適正な温度と酸素濃度雰囲気下では生成物に多量の酸性基が導入されること、さらにこれをアルカリ溶液に浸せき処理することによりイオン交換容量が大きく増大することを見出し本発明に至った。

【0017】本発明は、この熱分解反応を利用し、セルロース、でんぷんあるいはこれらを含有する木質系廃棄物や農産廃棄物等の未利用植物資源を原料として、単に250～400℃の温度範囲で熱処理するという単純な工程で、高性能な吸着剤、触媒、イオン交換体として利用できる熱処理物の製造技術を提供するものである。

【0018】

【課題を解決するための手段】出発原料となる木質材は、木材加工工場から排出されるノコクズや樹皮、林地残材、木粉、木材繊維、木材チップ、チップダスト、サンダークズ、さらには、笹、わら、もみがらなどの植物繊維、パルプかす、古紙などセルロースを含む木質材があげられる。でんぷんまたはセルロースを含む農産廃棄物も出発原料として用いることもできる。これらの木質材等を非酸化性雰囲気下、350℃以下で熱処理した炭化物を用いることもできる。形状の粗大なものは粉碎あるいは解繊して用いてもよい。幾つかの用途では木材表面のみを処理して用いることもできる。

【0019】本発明で行う熱処理は熱風循環式オーブン、電気炉、連続式炭化炉、流動層式炭化炉など200～400℃の範囲で温度制御ができ、かつ雰囲気を変えられる装置を用いることができる。

【0020】出発原料の熱処理は1～25%の酸素を含む気相雰囲気下、250～400℃好ましくは300～350℃で熱処理する。熱処理終了後自然放冷する。

【0021】このようにして得られた炭化物は、重量比約26～40%の酸素、強酸性基0.5～2.3 mmol/g、弱酸性基3～5 mmol/gを含む。

【0022】こうして得られた炭化物中の酸性基のうち強酸性基として定量される部分は主にカルボキシル基であると考えられる。弱酸性基として定量される部分は主にラクトン、フェノール性水酸基、無水酸等であると考えられる。

【0023】塩基性ガスや溶液中ではこれらの酸性基は強酸性基、弱酸性基ともに吸着活性点として機能するのでアンモニアなど塩基性ガス吸着剤として利用する場合は得られた炭化物をそのまま使用することができる。

【0024】一方酸性あるいは中性水溶液中ではほぼ強酸性基に相当する部分のみが吸着活性点となる。そこで得られた炭化物をアルカリ処理、好ましくは0.01～1.0 N水酸化ナトリウム水溶液に浸せき、ろ別、水洗後乾燥する。アルカリ処理により炭化物中のラクトン、無水酸は開環し、ナトリウム塩が生成する。得られた炭化物はイオン交換体として金属イオンの担持あるいは吸着に用いることができる。

【0025】次にアルカリ処理した炭化物を金属塩溶液、好ましくは0.01～1.0 N金属塩水溶液に浸せき、ろ別、水洗後乾燥する。得られた炭化物は金属担体として触媒、脱臭剤などとして用いることができる。触媒として用いる場合、用途に応じてさらに熱処理、酸化処理等を行うことで、より性能を高めることができる。

【0026】

【発明の実施の形態】本発明の炭化物は、粒状、繊維状のまま単独あるいは他の粒状物、繊維と混合してシート状等に成形し、これらを収納体内に充填して使用するものである。

【0027】

【実施例】（実施例1） 試料としてセルロースを用いた。試料を磁性るつばに入れふたをした後、以下の条件で炭化した。温度条件は昇温速度は3℃/min.とし300℃で2時間保持した後放冷した。熱処理時の雰囲気は空気と窒素ガスを混合し、酸素濃度を調整した。得られた各炭化物のアルカリ処理前後のイオン交換容量を定法により評価した。定容法ガス吸着量測定装置を用いて吸着等温線を求め、得られた各炭化物のアンモニアガスに対する吸着特性を評価した。その結果イオン交換容量は炭化時の酸素濃度との間に高い相関が見られ（図1）、請求項3が読みとれる。さらにアルカリ処理によ

リイオン交換容量は大きく増大した(図1)。アンモニア吸着量(図2)も同様に炭化時の酸素濃度の増加に伴い増大した。

【0028】(実施例2) 試料として上記実施例1のセルロースに換えトドマツ材木粉を用いた。以下の処理は同様に行った。その結果イオン交換容量はアルカリ処理により大きく増大し(図1)、かつアンモニア吸着量(図3)とともに炭化時の酸素濃度の増加に伴い増大した。

【0029】(実施例3) 試料としてセルロースを用いた。試料を磁性るつぽに入れふたをした後、以下の条件で炭化した。温度条件は昇温速度は $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、とし $250\sim 400^{\circ}\text{C}$ で2時間保持した後放冷した。酸素濃度は21%とした。イオン交換容量、アンモニアガス吸着特性は実施例1と同様に評価した。その結果イオン交換容量、アンモニアガス吸着特性とも 300°C 付近での温度域での熱処理がより効果的であった。

【0030】(実施例4) 試料として上記実施例3のセルロースに換えトドマツ木粉を用いた。以下の処理は同様に行った。その結果イオン交換容量、アンモニアガス吸着特性とも 300°C 付近での温度域での熱処理がより効果的であった。

【0031】(実施例5) 試料として上記実施例3のセルロースに換えてんぶんを用いた。以下の処理は同様に行った。その結果イオン交換容量、アンモニアガス吸着特性とも 300°C 付近での温度域での熱処理がより効果的であった。さらに実施例3、4、5で得られたセルロース、トドマツ材、でんぶん炭化物のアンモニア吸着等温線を図4に示す。比較として市販活性炭、アンモニア用活性炭、木炭を用いた。その結果本発明で得られた処理物は比較として用いた各吸着剤より優れたアンモニア吸着特性を持つことが判明した。

【0032】(実施例6) 試料としてトドマツ木粉を用いた。試料を磁性るつぽに入れふたをした後、以下の条件で炭化した。温度条件は昇温速度は $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、とし 300°C で2時間保持した後放冷した。酸素濃度は21%とした。得られた炭化物を0.5N酢酸鉛水溶液中に浸せきし、24時間静置した後、ろ別、水洗した。得られた残渣中の金属含有量を測定した結果、炭化物が約 1.2mmol/g の鉛を担持することが示された。

【0033】(実施例7) 実施例6の方法で得られた炭化物を0.2N水酸化ナトリウム水溶液中に浸せきし、24時間静置した後、ろ別、水洗した。乾燥後0.

5N酢酸鉛水溶液中に浸せきし、24時間静置した後、ろ別、水洗した。得られた残渣中の金属含有量を測定した結果、アルカリ処理した炭化物が約 3.8mmol/g の鉛を担持することが示された。

【0034】(実施例8) 金属塩として上記実施例6の0.5N酢酸鉛水溶液に換え0.5N酢酸銅水溶液を用いた。その他の処理は実施例6と同様に行った。得られた残渣中の金属含有量を測定した結果、炭化物が約 1.3mmol/g の銅を担持することが示された。

【0035】(実施例9) 金属塩として上記実施例7の0.5N酢酸鉛水溶液に換え0.5N酢酸銅水溶液を用いた。その他の処理は実施例7と同様に行った。得られた残渣中の金属含有量を測定した結果、アルカリ処理した炭化物が約 3.9mmol/g の銅を担持することが示された。

【0036】

【発明の効果】本発明はセルロース、でんぶんを含む木質材、農産廃棄物等を酸化気相条件下 $250\sim 350^{\circ}\text{C}$ の低温域での炭化処理というきわめて単純な処理工程による、新規の塩基性ガス吸着剤およびイオン交換体の製造方法を提供するものである。

【0037】本発明によれば、炭化条件の制御により酸性基生成量を効果的に高めることができ、高性能な塩基性ガス吸着剤、イオン交換体として利用することができる。また金属担体としても触媒、脱臭剤など様々な用途が期待できる。また酵素・微生物担体としての用途も期待できる。

【0038】したがって本発明は、木質材、特に林地や木材加工工場の残廃材など未利用材さらには農産廃棄物などの有効利用等に効果的である。

【0039】

【図面の簡単な説明】

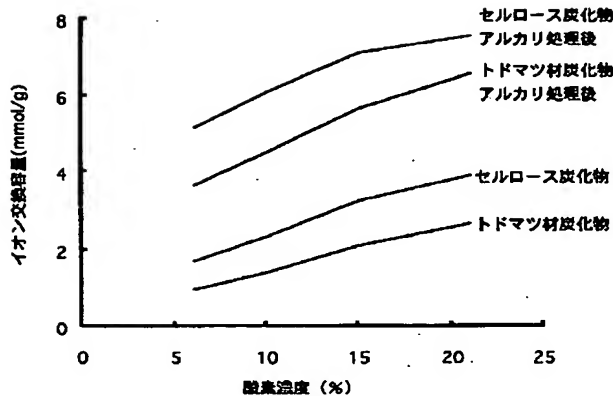
【図1】炭化装置中の酸素濃度とトドマツ材、セルロース炭化物、およびこれらの炭化物をアルカリ処理した生成物のイオン交換容量との関係を示すグラフである。

【図2】セルロース炭化物のアンモニア吸着等温線図である。

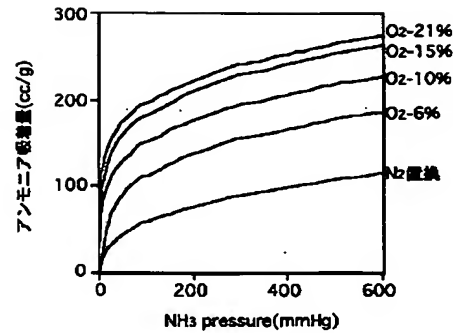
【図3】トドマツ材炭化物のアンモニア吸着等温線図である。

【図4】セルロース炭化物、トドマツ材炭化物、でんぶん炭化物、市販活性炭、アンモニア用活性炭、木炭のアンモニア吸着等温線を比較したものである。

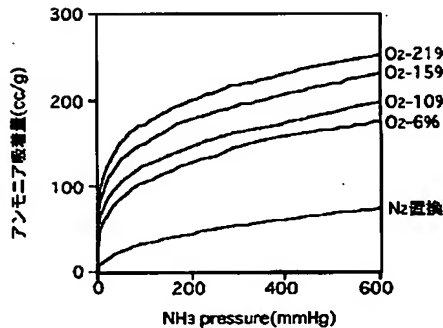
【図1】



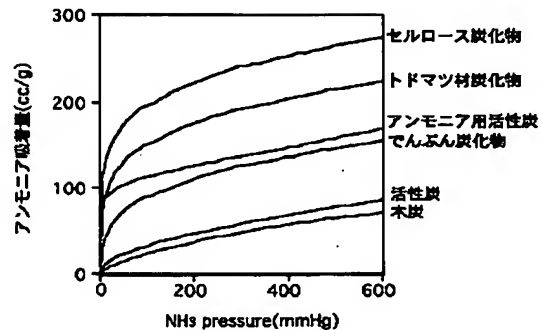
【図2】



【図3】



【図4】



【手続補正書】

【提出日】平成12年1月25日(2000. 1. 25)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 セルロースもしくは木材、住宅廃材、のこくず、かんなくず、パルプかす、古紙のようなセルロースを含む木質材、あるいは非酸化雰囲気下300℃以下で熱処理した木質炭化物、ならびにでんぶんおよび農産廃棄物等ででんぶんを含む材料を出発原料とし、アルカリ水溶液による浸せきあるいは噴霧処理をした時にイオン交換能が増大する性質を付与するように、酸素を含む気相雰囲気下で温度が250～400℃の範囲で、加熱、炭化処理すること、ならびに炭化時の気相雰囲気における酸素濃度を変えることにより、酸性基生成量を制

御することを特徴とする脱臭能、イオン交換能、触媒能を有する炭化物製造方法。

【請求項2】 セルロースもしくは木材、住宅廃材、のこくず、かんなくず、パルプかす、古紙のようなセルロースを含む木質材、あるいは非酸化雰囲気下300℃以下で熱処理した木質炭化物、ならびにでんぶんおよび農産廃棄物等ででんぶんを含む材料を出発原料とし、アルカリ水溶液による浸せきあるいは噴霧処理をした時にイオン交換能が増大する性質を付与するように、酸素を含む気相雰囲気下で温度が250～400℃の範囲で、加熱、炭化処理すること、ならびに炭化時の気相雰囲気における酸素濃度を変えることにより、酸性基生成量を制御して製造した炭化物を、アルカリ水溶液および金属塩水溶液により浸せきあるいは噴霧処理し、金属を担持させることを特徴とする脱臭能、イオン交換能、触媒能を有する炭化物製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正内容】

【0020】 出発原料の熱処理は1～25%の酸素を含む気相雰囲気下、250～400℃好ましくは300～350℃で熱処理する。熱処理終了後自然放冷する。*

*炭化時の気相雰囲気における酸素濃度を変えることにより、炭化物の化学構造変化及び酸性基生成量を制御することができ、同時にアルカリ水溶液による浸せきあるいは噴霧処理がイオン交換能を増大させる性質を付与することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
B 0 9 B 3/00		C 0 1 B 31/02	1 0 1 Z
C 0 1 B 31/02	1 0 1	B 0 1 J 20/20	A
// B 0 1 J 20/20		B 0 9 B 3/00	3 0 3 H

(72)発明者 佐野 弥栄子
 北海道旭川市西神楽 1 線10号174番地 7
 北海道立林産試験場内

F ターム (参考)

4D004	AA12	BA06	BA10	CA26	CA34
	CA40	CA42	CA50	DA03	DA06
	DA10				
4D012	BA03	CA09	CA20	CG01	CG03
	CH05				
4G046	CB08	CC02	CC03	HA01	HA02
	HA09	HB07	HC03	HC11	
4G066	AA04B	AA04C	AA15D	AC02A	
	CA02	CA27	CA29	CA45	DA02
	DA03	EA20	FA12	FA18	FA23
	FA34				
4G069	AA03	AA08	BA08A	CA17	
	DA05				